

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-066652

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/097  
 C08K 5/05  
 C08K 5/10  
 C08K 5/23  
 C08L 67/02  
 C08L 91/06  
 G03G 9/08  
 G03G 9/087

(21)Application number : 2001-257243

(22)Date of filing : 28.08.2001

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

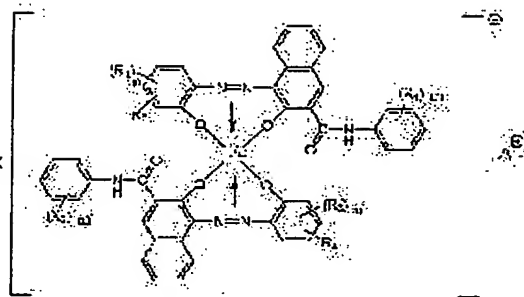
(72)Inventor : NAKAMURA MASANOBU  
 KARIBAYASHI HIDEKI  
 MARIKO HIROYUKI

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide electrostatic charge image developing toners which exhibit good fixing and offset characteristic in a broad temperature region, have excellent color reproducibility and transparency, exhibit a stable electrostatic charge behavior at the time of continuous printing and makes images of good and high image quality obtainable.

**SOLUTION:** The electrostatic charge image developing toners are toners containing at least a binder resin, coloring agents and a charge control agent, in which the binder resin contains a polyester resin obtained by reacting a polybasic acid compound selected from bivalent and higher valence polybasic acids and/or acid anhydrides and/or their lower alkyl ester and a cyclohexane dimethanol as the main components and the charge control agent contains the complex expressed by general formula (1) or its salt.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-66652  
(P2003-66652A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I.	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/097		C 0 8 K 5/05	2 H 0 0 5
C 0 8 K 5/05		5/10	4 J 0 0 2
5/10		5/23	
5/23		C 0 8 L 67/02	
C 0 8 L 67/02		91/06	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-257243(P2001-257243)

(22) 出願日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 中村 正延

埼玉県蕨市中央1-17-30ルネ蕨1-709

(72) 発明者 鷹林 秀樹

埼玉県上尾市本町3-5-11

(72) 発明者 鞠子 浩之

東京都葛飾区亀有5-9-6

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

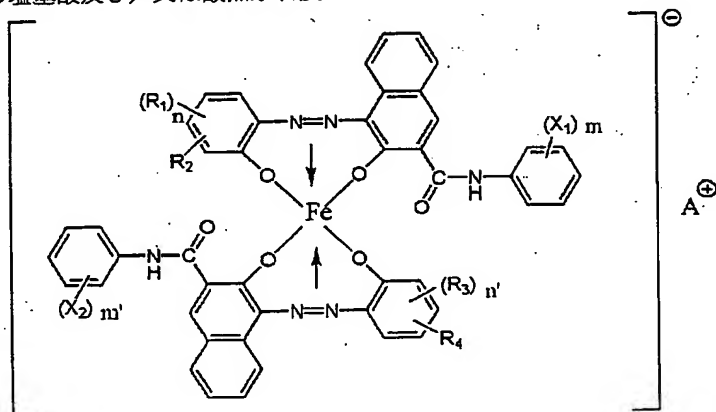
【課題】 幅広い温度領域で良好な定着・オフセット特性を示し、色再現性、透明性に優れ、かつ、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、良好な高画質画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくともバインダー樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなるトナーであって、前記バインダー樹脂が、2価以上の多塩基酸及び／又は酸無水物及

び／又はこれらの低級アルキルエステルから選ばれる多塩基酸化合物とシクロヘキサジメタノールとを主成分として反応させたポリエステル樹脂を含有し、前記帯電制御剤が下記一般式(1)で表される錯体または塩を含有する静電荷像現像用トナー。

<一般式(1)>

【化1】



(2)

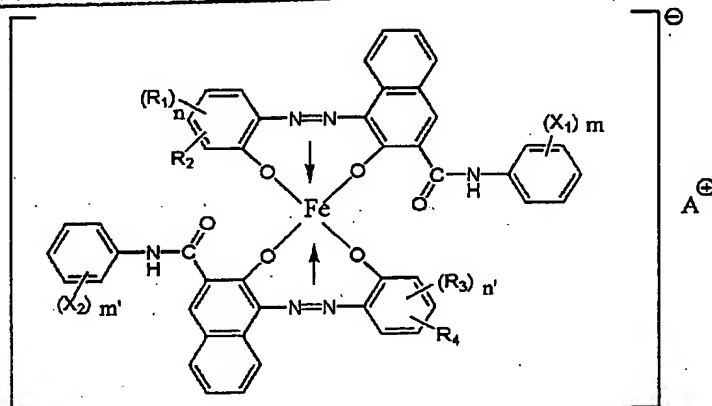
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなるトナーであって、前記バインダー樹脂が、2価以上の多塩基酸及び／又は酸無水物及び／又はこれらの低級アルキルエステルから選ばれる多塩基酸化合物とシクロヘキサジメタノールとを主成分\*

\*として反応させたポリエステル樹脂を含有し、前記帯電制御剤が下記一般式(1)で表される錯体または塩を含有する静電荷像現像用トナー。

<一般式(1)>

【化1】



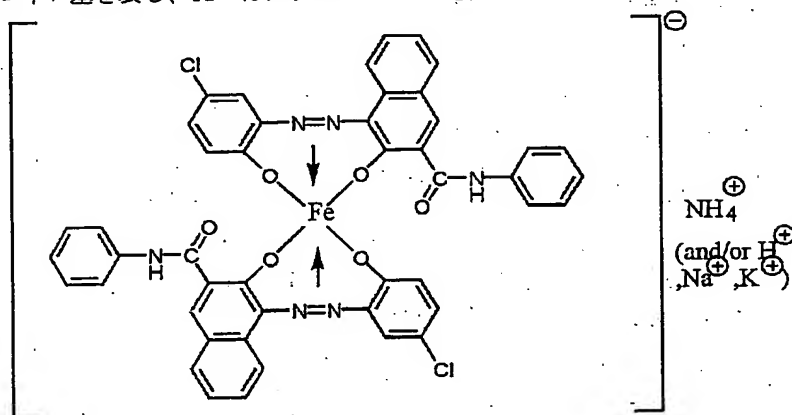
【式中、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は同じであっても異なってもよく、mおよびm'は1～3の整数を表わし、R<sub>1</sub>およびR<sub>3</sub>は水素原子、炭素数1～18のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、炭素数1～18のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>は同じであっても異なってもよく、nおよびn'は1～3の整数を表わし、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は水素原子またはニトロ基を表し、A<sup>+</sup>はカチオン※

※イオンを示し、アンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンまたはそれらの混合イオンを表す。]

【請求項2】 前記多塩基酸化合物として、1モル%以上のナフタレンジカルボン酸、及び／またはその酸無水物、及び／またはその低級アルキルエステルを用いる請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記帯電制御剤が下記構造の<帯電制御剤1>で表される錯体または塩である請求項1記載の静電荷像現像用トナー。<帯電制御剤1>

【化2】



【請求項4】 更に離型剤として高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスを含む請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、あるいは静電印刷法に用いる静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法の原理を利用した複写機及びプリンター等においては、セレン等の無機光導電体又はポリビニルカルバゾール、フタロシアニン等の有機光導電体で構成された感光体上に、静電潜像が形成され、これに予め帯電させた乾式トナーを含有する現像剤が供給されて可視画像とする現像方法が採られている。

【0003】 静電潜像を現像するために用いる現像剤は、鉄粉等の磁性粉体を内添させる磁性一成分現像剤、又はキャリアとして鉄粉を使用しない非磁性一成分現像

(3)

3

剤、あるいはトナー粒子と磁性キャリアとを混合して用いる二成分現像剤に大別される。

【0004】ところで、非磁性一成分現像方式においては、従来から種々の方法が考案されているが、その多くは、現像スリーブ上に静電気力でトナーを付着させ、現像スリーブを回転させることで感光体上に形成された静電潜像へトナーを搬送させ、現像せしめる方法が用いられている。このような非磁性一成分現像方式では、現像スリーブ上へのトナーの保持は、トナーが帯電することによって生じる現像スリーブとトナー間の静電気力のみ10 に依存している。一方、非磁性一成分現像方式においてトナーを帯電させる機構としては、一般的には現像スリーブとそれに圧接された帯電部材との間にトナーを通過せしめ、トナーを摩擦帯電させる方法がとられている。したがって、トナーが確実に現像スリーブ上に保持され、感光体表面へ搬送されるためには、トナーが現像スリーブと帯電部材の圧接部を通過する際に、瞬時に適正レベルの帯電量に達する事が必要とされる。

【0005】一方、二成分現像方式においてはキャリアが現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を分担しており、キャリアとトナーの機能分離が明確になっている。そのためトナーの帯電制御が比較的容易であることから二成分現像方式は広く用いられている。同方式においては、現像剤中のトナーの帯電量及び帯電安定性が重要であることは勿論のこと、多部数印刷後のトナー補給時におけるトナーの帯電立ち上がり性が特に重要な課題となっている。

【0006】これらの要求特性を満たすためそれぞれの現像方式に用いられるトナーにおいては種々の検討がなされている。特に帯電制御剤の選択は重要である。帯電制御剤においては、現在まで、亜鉛、アルミ、クロム等のサリチル酸金属錯体、第4級アンモニウム塩、トリメチルエタン系染料、金属錯塩アゾ系染料等、様々な骨格の帯電制御剤が検討されてきた。しかしながら、非磁性一成分現像方式及び二成分現像方式において要求される前記の諸特性を満足する静電荷像現像用トナーは見いだされていない。特に、最近においてはそれぞれの現像方式を用いた高速印刷用途のプリンタの開発が行われており、このようなマシンに適した静電荷像現像用トナーは見いだされていない。

【0007】また、トナーのバインダー樹脂としてはスチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂等が用いられているが、ポリエステル樹脂においては、非磁性一成分現像方式の場合、現像スリーブとそれに圧接された帯電部

4

材との間を通過する際に、摩擦により凝集して現像スリーブに付着し、画像品質を低下させる等のトラブルが発生する傾向にある。更に、二成分現像方式においては、連続印刷時にトナーとキャリア、あるいはマグネットロール等との摩擦により蓄熱して熱凝集を起し易く、その改良が望まれている。

【0008】一方、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられているが、その際における良好な定着性及び耐オフセット性10 も前記の帯電特性と同様にトナーに求められる重要な特性である。最近の複写機、あるいはプリンタにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間もより短時間となってきた。このような要求に対応するため、トナーのバインダー樹脂においては、より低温で熔融し、高温まで弾性を保持しうる樹脂が求められているが、樹脂の低融点化はT<sub>g</sub>の低下を招き、前記の現像装置内部での熱凝集の原因となり、また、高温下での保存安定性を悪化させることになってしまう。

20 【発明が解決しようとする課題】本発明は、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、帯電の立ち上がり特性の良好な高画質画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0009】また、本発明の他の目的は、現像装置内部における熱凝集や現像装置への付着が発生せず、高温下での保存安定性が良好であり、より低温で定着し、幅広い温度領域で良好な定着・オフセット特性を示す、ヒートロール定着方式に適した静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

30 【0010】

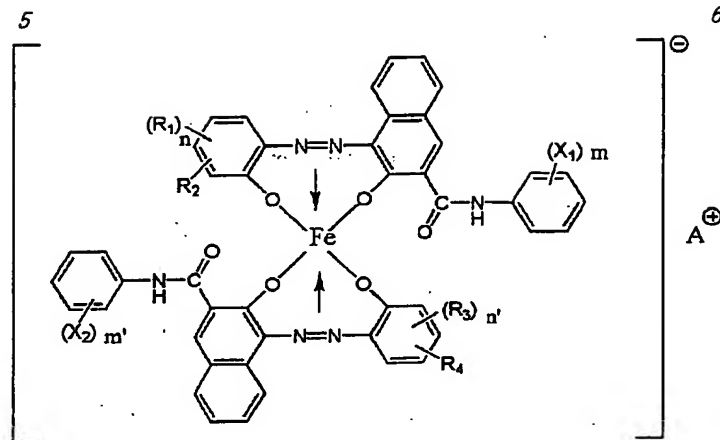
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0011】即ち、本発明は上記課題を解決するために、少なくともバインダー樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなるトナーであって、前記バインダー樹脂が、2価以上の多塩基酸及び／又は酸無水物及び／又はこれらの低級アルキルエステルから選ばれる多塩基酸化合物とシクロヘキサジメタノールとを主成分として反応させたポリエステル樹脂を含有し、前記帯電制御剤が40 下記一般式(1)で表される錯体または塩を含有する静電荷像現像用トナーを提供するものである。

<一般式(1)>

【化3】

(4)



〔式中、 $X_1$  および  $X_2$  は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、 $X_1$  と  $X_2$  は同じであっても異なってもよく、 $m$  および  $m'$  は 1～3 の整数を表わし、 $R_1$  および  $R_3$  は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、 $R_2$  と  $R_4$  は同じであっても異なってもよく、 $n$  および  $n'$  は 1～3 の整数を表わし、 $R_2$  および  $R_4$  は水素原子またはニトロ基を表し、 $A^+$  はカチオンイオンを示し、アンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンまたはそれらの混合イオンを表す。〕

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の静電荷像現像用トナーを製造するために用いる、2価以上の多塩基酸及び／又は酸無水物及び／又はこれらの低級アルキルエステルから選ばれる多塩基酸化合物としては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸又はその誘導体又はそのエステル化物が、また、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の多価カルボン酸又はその誘導体又はそのエステル化物が挙げられる。

【0013】また、本発明で使用するシクロヘキサンジメタノールとしては、種々の異性体があるが、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。シクロヘキサンジメタノールをアルコール成分として用いたポリエステル樹脂は低温での定着性が良好となる。また、樹脂の  $T_g$  が高くなる。したがって、高温下での保存安定性が良好となり、現像装置内部における熱凝集や現像装置への付着が発生しない。さらに、定着・オフセット性能を改善する目的で、トナー中にワックスを添加することは

一般的に用いられる手段であるが、本発明におけるシクロヘキサンジメタノールを用いたポリエステル樹脂では、特にワックス類との相溶性が良好であり、低温での定着性能及び耐オフセット性がさらに改良される。

【0014】また、さらに、本発明で使用するポリエステル樹脂においては、アルコール成分として、シクロヘキサンジメタノールと共に2価以上の脂肪族多価アルコールを併用して用いることが好ましい。具体的な化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロカクトンジオール等のジオールが、また、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン、等の三官能以上の多価アルコールが挙げられる。これらの脂肪族多価アルコールを用いたポリエステル樹脂をバインダー樹脂として使用することにより、トナーの低温定着性がより良好となる。

【0015】また、更に、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、等のエポキシ化合物もシクロヘキサンジメタノールと併用して用いることができる。

【0016】シクロヘキサンジメタノールの使用量は全アルコール成分に対して、20モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましい。

(5)

7

更に、60モル%以上であることが特に好ましい。

【0017】また、本発明では性能に影響を与えない範囲において芳香族ジオールあるいは3価以上の多価アルコールを併用することもできる。芳香族ジオールあるいは3価以上の多価アルコールとしては、例えばカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、\*

8

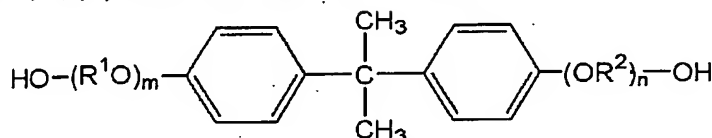
\* 脂、等が挙げられる。

【0018】上記芳香族ジオールを用いる量は全アルコール成分に対して30モル%以下であることが望ましい。より好ましくは20モル%以下である。

【0019】更に、下記一般式(2)で表されるビスフェノールA骨格を有する化合物も本発明の目的を損わない範囲で用いることもできる。

<一般式(2)>

【化4】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なっても良く、エチレン基又はプロピレン基を示す。また、m、nは、同一又は異なっても良く、0~7の整数を示し、かつm+nは0~7の整数を示す。)

【0020】一般式(2)で表される化合物として具体的には、例えばビスフェノールA、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びこれらの誘導体等が挙げられる。

一般式(2)で表される化合物は全アルコール成分に対して30モル%以下であることが望ましい。より好ましくは20モル%以下である。特に好ましくは10モル%以下である。

【0021】また、本発明で用いるカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましく、ナフタレンジカルボン酸、及び/またはその低級アルキルエステルとして、ジメチルナフタレート、ジエチルナフタレート、ジブチルナフタレート等がより好適に用いられる。これらのナフタレンジカルボン酸及び/又はその誘導体は全酸成分の1モル%以上を用いることが必要であり、より好ましくは5モル%以上である。

【0022】ナフタレン環構造を含むモノマーは樹脂のT<sub>g</sub>を上げるのに効果があり、樹脂の耐熱凝集性が向上する。特にアルコール成分として軟質の脂肪族系ジオー

ルを主体に用いた系においては、樹脂のT<sub>g</sub>の低下を抑えることができ、脂肪族系ジオールを用いることによる低温定着性とナフタレンジカルボン酸による耐熱凝集性の両方を併せ持つ樹脂を得ることができる。

【0023】本発明で用いるポリエステル樹脂は、例えば触媒の存在下で上記の原料成分を用いて脱水縮合反応或いはエステル交換反応を行うことにより得ることができる。この際の反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではないが、通常150~300℃で2~24時間である。

【0024】上記反応を行う際の触媒としては、例えばテトラブチルチタネート、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、パラトルエンスルホン酸等を適宜使用する事が出来る。

【0025】本発明に用いられるポリエステル樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は50℃以上のものが好ましいが、中でも、そのT<sub>g</sub>が55℃以上のものが特に好ましい。T<sub>g</sub>が50℃以下ではトナーが保存、運搬、あるいはマシンの現像装置内部で高温下に晒された場合にブロッキング現象(熱凝集)を生じやすい。

【0026】また、本発明に使用されるポリエステル樹脂の軟化点としては、90℃以上、中でも、90℃~180℃の範囲のものが好ましい、より好ましくは、95℃~160℃の範囲である。軟化点が90℃未満の場合は、トナーが凝集現象を生じやすく、保存時や印字の際にトラブルになりやすく、180℃を越える場合には定着性が悪くなることが多い。

【0027】さらに、カラートナー用として、あるいはカラートナーと共に用いる黒トナー用として、より低温での定着性能が要求される場合には、ポリエステル樹脂の軟化点としては、90℃~130℃の範囲のものが好ましい、より好ましくは、95℃~120℃の範囲である。本発明のポリエステル樹脂の酸価としては、2.0m g KOH/g以下であることが、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

【0028】本発明で使用することができる着色剤とし

(6)

9

ては、例えば、黒の着色剤としては製法により分類されるファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、或いは、C. I. Pigment Black 11の鉄酸化物系顔料、C. I. Pigment Black 12の鉄-チタン酸化物系顔料、フタロシアニン系のシアニンブラックBX等があげられる。また、以下に例示する有彩色の顔料を使用して有彩色のトナーとして、あるいは2種類以上の顔料を使用して黒色に調色して使用することもできる。

【0029】本発明の静電荷像現像用トナーに使用できる青系の着色剤としては、フタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 1, 2, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 15, 16, 17:1, 27, 28, 29, 56, 60, 63等が挙げられる。青系の着色剤として、好ましくは、C. I. Pigment Blue 15:3 (一般名フタロシアニンブルーG), 15 (フタロシアニンブルーR), 16 (無金属フタロシアニンブルー), 60 (インダンスロンブルー) が挙げられ、最も好ましくは、C. I. Pigment Blue 15:3, 60が挙げられる。

【0030】また、黄色系の着色剤としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1, 3, 4, 5, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 55, 65, 73, 74, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 113, 116, 117, 120, 123, 128, 129, 133, 138, 139, 147, 151, 153, 154, 155, 156, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 180, 185等が挙げられる。好ましくは、C. I. Pigment Yellow 12 (一般名ジスアゾイエロー AAA), 13 (ジスアゾイエロー AAMX), 17 (ジスアゾイエロー AAOA), 97 (ファストイエロー FGL), 110 (イソインドリノイエロー 3RLT), および155 (サンドリンイエロー 4G), 180 (ベンズイミダゾロン) が挙げられ、最も好ましくはC. I. Pigment Yellow 17, 155, 180が挙げられる。

【0031】さらに、赤色系着色剤としては、例えば、

10

C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 31, 37, 38, 41, 42, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53:1, 54, 57:1, 58:4, 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 65, 66, 67, 68, 81, 83, 88, 90, 90:1, 112, 114, 115, 122, 123, 133, 144, 146, 147, 149, 150, 151, 166, 168, 170, 171, 172, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 185, 187, 188, 189, 190, 193, 194, 202, 208, 209, 214, 216, 220, 221, 224, 242, 243, 243:1, 245, 246, 247等が挙げられる。好ましくは、C. I. Pigment Red 48:1 (一般名バリウムレッド), 48:2 (カルシウムレッド), 48:3 (ストロンチウムレッド), 48:4 (マンガンレッド), 53:1 (レーキレッド), 57:1 (ブリリアントカーミン6B), 122 (キナクリドンマゼンタ 122) および209 (ジクロロキナクリドンレッド) が挙げられ、最も好ましくはC. I. Pigment Red 57:1, 122および209が挙げられる。

【0032】これら着色剤の含有量は、トナー全体に対して、1~20重量%であることが好ましい。中でも2~15重量%であることが更に好ましく、2~10重量%であることが特に好ましい。これらの着色剤は1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

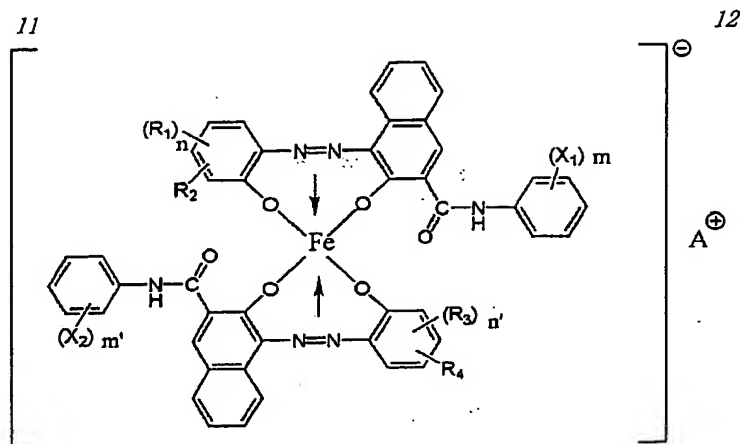
【0033】本発明では下記の一般式(1)の化合物を帯電制御剤として用いる。本発明で用いる一般式(1)の帯電制御剤は、シクロヘキサンジメタノールをアルコール成分として用いるポリエステル樹脂中に均一に分散することができるので、少量で所望の帯電量を得ることができる。また、本発明で使用するポリエステル樹脂と共に用いることで、帯電の立ち上がり性に優れ、多部数の印刷においても帯電特性の変化が少ないトナーを得ることができる。

<一般式(1)>

【0034】

【化5】

(7)



〔式中、 $X_1$  および  $X_2$  は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、 $X_1$  と  $X_2$  は同じであっても異なってもよく、 $m$  および  $m'$  は 1～3 の整数を表わし、 $R_1$  および  $R_3$  は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、 $R_1$  と  $R_3$  は同じであっても異なってもよく、 $n$  および  $n'$  は 1～3 の整数を表わし、 $R_2$  および  $R_4$  は水素原子またはニトロ基を表わし、 $A^+$  はカチオンイオンを示し、アンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンまたはそれらの混合イオンを表す。〕

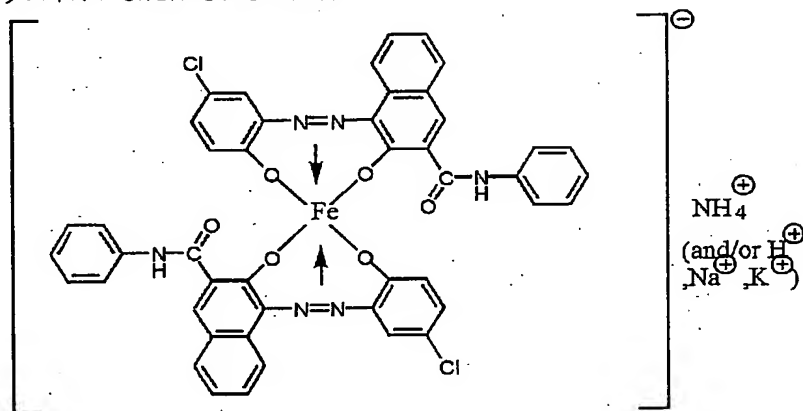
\* オンを表す。〕

【0035】本発明の静電荷像現像用トナーで使用する帯電制御剤としては、一般式(1)の構造を逸脱しない範囲で種々の構造の化合物が好適に使用できるが、下記の構造の錯塩または塩がより高い帯電付与能力、帯電安定性、透明性を有し特に好適に使用できる。好ましい帯電制御剤の構造式は以下に示した<帯電制御剤1>～<帯電制御剤3>である。中でも特に好ましいのは<帯電制御剤1>である。

【0036】<帯電制御剤1>

【0037】

【化6】



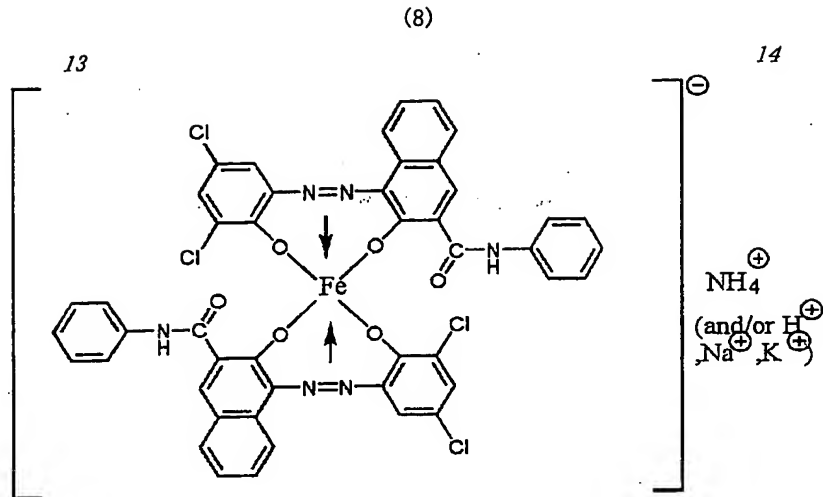
カチオンは $NH_4^+$ 及び $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 又はこれらの混合イオンである。

【0038】<帯電制御剤2>

【0039】

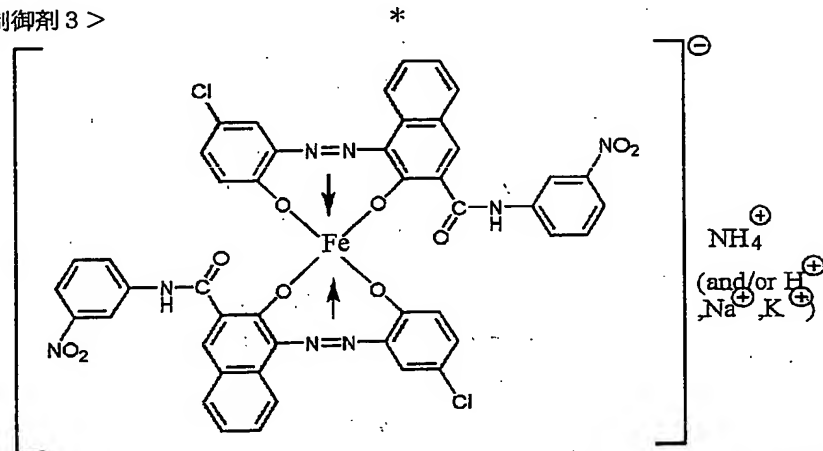
【化7】





カチオンは $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 又はこれらの混合イオンである。 \* 【0041】  
【化8】

【0040】＜帯電制御剤3＞



カチオンは $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 又はこれらの混合イオンである。

【0042】帯電制御剤の使用量としてはバインダー樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部の範囲であり、この範囲であると、トナー抵抗の低下もなく十分な帯電性能が得られる。より好ましくは0.3～5重量部であり、特に、0.5～3重量部であることが好ましい。

【0043】一般式(1)の化合物と併用できる帯電制御剤としては、従来公知の帯電制御剤を用いることができる。例えば正帯電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する樹脂等が、負帯電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び／又はスルホン基を含有する樹脂、等が必要に応じて用いられる。本発明に用いる一般式(1)の帯電制御剤は負帯電性帯電制御剤であるので、その他の帯電制御剤を併用する場合は負の帯電制御剤であることが好ましい。

【0044】また、本発明の静電荷像現像用トナーにはこれまで公知の種々の離型剤（以下、本発明ではワックスという）、例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリアミド系ワックス、フィッシャートロブシュワックス、カルナバワックス、エステルワックス等を離型剤として適宜用いることができる。中でも、本発明において好ましく使用できるのは、高級脂肪酸エステル化合物及び／または脂肪族アルコール化合物を主成分とするワックスである。このようなワックスは本発明のポリエステル樹脂中における分散性が良く、また、離型性、摺動性が良好であり好ましい。これらのワックスをトナー中に添加する場合、同量のポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等ポリオレフィン系ワックスと比較して、より良好な耐ホットオフセット性、定着強度が得られる。

【0045】また、更に高級脂肪酸エステル化合物及び／または脂肪族アルコール化合物を主成分とするワックスはヒートロール定着時におけるオフセット現象を防止する離型剤としての働きの他に、多数枚、長時間の印刷においても、例えば二成分現像剤用トナーとして用いた場合、キャリア表面に付着することなく、トナーに安定した帯電を与え、飛散トナーの発生等が無く高品位かつ高精細な画像の印刷を可能とする。

(9)

15

【0046】高級脂肪酸エステル化合物及び／または脂肪族アルコール化合物を主成分とするワックスとしてはカルナバワックス、モンタン系エステルワックス、ライスワックス、カイガラムシワックス、ラノリンワックスまたはペンタエリスリトールのテトラベヘニン酸エステルやステアリン酸テトラデシル等の合成エステルワックス等がある。

【0047】カルナバワックスとしては精製により遊離脂肪酸を除去した脱遊離脂肪酸型カルナバワックスを用いることが好ましい。脱遊離脂肪酸型カルナバワックスの酸価としては8以下が好ましく、より好ましくは酸価5以下である。脱遊離脂肪酸型カルナバワックスは従来のカルナバワックスより微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、精製によりカルナバワックスと同様に微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。

【0048】モンタン系エステルワックスでは酸価として特に30以下であることが好ましい。また、ライスワックスは米ぬかロウを精製したものであり、酸価は13以下であることが好ましい。

【0049】カイガラムシワックスはカイガラムシ（別名イボタロウムシ）の幼虫が分泌する蠟状成分を、例えば、熱湯に溶かし、上層を分離後冷却固化して、あるいはそれを繰り返すことにより得ることができる。このような手段により精製されたカイガラムシワックスは固体状態において白色であり、極めてシャープな融点を示し本発明におけるトナー用ワックスとして適している。精製により酸価は10以下となり、トナー用として好ましいのは5以下である。

【0050】ラノリンワックスは羊の毛に付着するロウ様物質を精製し脱水したもので、酸価としては8以下のものを使用するのが好ましく、より好ましくは酸価5以下である。

【0051】脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤は、パラフィン、オレフィン等の酸化反応により得られる高級アルコールを主成分とするものが挙げられる。脂肪族アルコールを主成分とする離型剤は、例えば、「ユニリン 425」、「ユニリン 550」（以上 ペトロライト（株））、「NPS-9210」、「パラコール5070」（以上 日本精蠟（株））等が挙げられる。

【0052】以上の具体例の中でも、特に酸価8以下のカルナバワックス、カイガラムシワックス及びペンタエリスリトールのテトラベヘニン酸エステルが本発明において使用できる最も好ましいワックスである。

【0053】本発明におけるワックスでは、融点が65℃～130℃の範囲にあるものが、耐オフセット性への寄与が大きく、特に好ましい。

【0054】ワックスは単独で用いても組み合わせて用

16

いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～15重量部、好ましくは1～5重量部含有させることにより良好な定着オフセット性能が得られる。0.3重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ、15重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり、また、二成分現像剤の場合、キャリア表面に付着することによりスペントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与えることになる。

【0055】なお、ポリアミドワックス、グラフト重合ワックス、変成ポリオレフィンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックスも本発明におけるワックスと併用して用いることができる。

【0056】本発明のトナーには、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナーの表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコーンオイル、シランカップリング剤などの疎水処理剤で表面処理したもの、ポリスチレン、アクリル、スチレンアクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、セルロース、ポリウレタン、ベンゾグアナミン、メラミン、ナイロン、シリコン、フェノール、フッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）等の樹脂微粉体等が用いられる。

【0057】これらの中でも各種のポリオルガノシロキサンやシランカップリング剤等で表面を疎水処理した二酸化珪素（シリカ）が特に好適に用いることができる。そのようなものとして、例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

【0058】AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, R809, RX50, RA200HS, RA200H（日本アエロジル（株））

WACKER HDK H2000, H2050E PHDK H3050EP, HVK2150（ワッカーケミカルズイーストアジア（株））

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F,（日本シリカ工業（株））

CABOSIL TG820F（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク）

【0059】外添剤の粒子径はトナーの直径の1/3以下であることが望ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の2種以上を併用してもよい。外添剤の使用割合はトナー100重量部に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

50

(10)

17

【0060】本発明におけるトナーは、その他の添加剤をトナー粒子内部に含める様にしても良い。一例として、例えば金属石鹸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤が、研磨剤として、例えば酸化セリウム、炭化ケイ素等が使用できる。

【0061】また、着色剤の一部もしくは全部を磁性粉に置き換えた場合には磁性一成分現像用トナーとして用いることができる。磁性粉としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属、もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末が用いられる。これらの磁性粉は、必要に応じて有機珪素あるいはチタン化合物等により疎水化処理したものも好適に用いられる。磁性粉の含有量はトナー重量に対して15～70重量%が良い。

【0062】本発明のトナーは、特定の製造方法によらず極めて一般的な製造方法に依って得る事ができるが、例えば樹脂と着色剤と帯電制御剤とを、樹脂の融点（軟化点）以上で熔融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。

【0063】具体的には例えば、上記の樹脂と着色剤を2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に、着色剤等が均一に分散すればよく、その熔融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180℃で30秒～2時間である。着色剤は樹脂中に均一に分散するようにあらかじめフラッシング処理、あるいは樹脂と高濃度で熔融混練したマスターバッチを用いても良い。

【0064】次いで、それを冷却後、ジェットミル等の粉碎機で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。トナーを構成する粒子の平均粒径は、特に制限されないが、通常5～15μmとなる様に調整される。通常、この様にして得られたトナー母体に対しては、トナー母体よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤と呼ぶ）が、例えばヘンシェルミキサー等の混合機を用いて混合される。

【0065】本発明におけるトナーは磁性キャリアと混合することにより二成分現像剤として用いることができる。この場合、磁性キャリアの表面は樹脂により被覆されたものであることが望ましい。表面を樹脂で被覆することにより現像剤の帯電が安定する。

【0066】本発明のトナーを用いて二成分現像剤を作製するキャリアとしては、通常二成分現像方式に用いられる鉄粉キャリア、マグネタイトキャリア、フェライトキャリアが使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトキャリアが好適に用いられる。キャリアの形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500μmであるが、高解像度画像を印刷するために

18

は30～80μmが好ましい。

【0067】また、これらのキャリアを樹脂で被覆したコーティングキャリアも好適に使用でき、被覆樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン/アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明では、磁性キャリアが、シリコン樹脂、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。

【0068】キャリア芯材表面への樹脂の被覆方法は特に手段を選ぶものではないが、被覆樹脂の溶液中に浸漬する浸漬法、被覆樹脂溶液をキャリア芯材表面へ噴霧するスプレー法、あるいはキャリアを流動エアにより浮遊させた状態で噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被覆樹脂溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法などが挙げられる。

【0069】被覆樹脂溶液中に使用される溶剤は被覆樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が使用できる。キャリア表面への被覆層の厚さは、通常0.1～3.0μmである。

【0070】本発明のトナーと、磁性キャリアとの重量割合は特に制限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり、トナー0.5～10重量部である。

【0071】本発明の静電荷像現像用トナーを用いた二成分現像剤は、通常の現像速度で使用することができるが、特に高速処理の現像方式である20m/分以上の、更には30m/分以上の高速機に好適に用いることができる。特に45m/分以上の高速機であっても、カブリの発生が無く、均一な画像濃度において長時間の印刷ができる。

【0072】こうして得られた本発明の静電荷像現像用トナーは、公知慣用の方法で被記録媒体上に現像され定着されるが、定着方式としては、ヒートロール定着方式を採用するのが好ましい。ヒートロールとしては、トナーを溶融定着しうる温度に加熱できる円筒体の表面を、例えばシリコン樹脂やフッ素樹脂等の離型性と耐熱性を兼備するコーティング樹脂で被覆したものが用いられ

(11)

19

る。ヒートロール定着方式では、上記した様なヒートロールを少なくとも一つ有する適当な圧力にて押圧された二つのロール間を被印刷媒体が通過することによりトナーの定着が行われる。

【0073】本発明の静電荷像現像用トナーの格別顕著な技術的効果は、より高速で現像され、ヒートロール定着が行われる現像定着装置において発揮される。本発明における被記録媒体としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙等の紙類、PETフィルム、OHPシート等の合成樹脂フィルムやシート等が挙げられる。

【0074】また、非磁性一成分現像方法としては、現像剤を担持した現像スリーブを、静電潜像を有する感光体ドラムと接触させて現像する、接触型の非磁性一成分現像方法とがあるが、本発明の非磁性一成分現像用トナーは、現像スリーブとそれに圧接された帯電部材との間にトナーを通過せしめ、トナーを摩擦帯電させることに \*

(合成例1)

ナフタレンジカルボン酸	87重量部
テレフタル酸	20 249重量部
1, 4-シクロヘキサンジメタノール	116重量部
ネオペンチルグリコール	104重量部
エチレングリコール	12重量部
テトラブチルチタネート	2.5重量部

以上の原料をガラス製2Lの四ツロフラスコに入れ温度計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて240℃で10時間反応後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM・E28-517に準じる軟化点により追 ※

(合成例2)

テレフタル酸	315重量部
ジエチレングリコール	21重量部
1, 4-シクロヘキサンジメタノール	144重量部
エチレングリコール	50重量部
テトラブチルチタネート	2.5重量部

以上の原料を用いて合成例1と同様に反応を行った。得られた重合体は、無色の固体であり、酸価9、DSC測定法によるガラス転移温度60℃、軟化点が97℃であ ★

(合成例3)

イソフタル酸	40 116重量部
テレフタル酸	166重量部
無水トリメリット酸	38重量部
1, 4-シクロヘキサンジメタノール	72重量部
ネオペンチルグリコール	104重量部
エチレングリコール	38重量部
テトラブチルチタネート	2.5重量部

以上の原料をガラス製2Lの四ツロフラスコに入れ温度計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて240℃で10時間反応後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反

20

\*より、感光体の表面に形成された静電潜像を現像するような接触型の非磁性一成分現像法に特に有効に使用することが出来る。

【0075】本発明の静電荷像現像用トナーを非磁性一成分現像方式の現像装置に用いる場合、通常の現像速度で使用するができるが、特に高速処理の現像方式である6m/分以上の、更には7m/分以上の高速機に好適に用いることができる。特に9m/分以上の高速機であっても、カブリの発生が無く、均一な画像濃度において長時間の印刷ができる。

【0076】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下において、組成表内の数値は『重量部』を表わす。最初にトナーを調製するにあたって用いたバインダー樹脂の合成例を下記に示す。

【0077】

※跡し、軟化点が101℃に達した時反応を終了した。得られた重合体は、無色の固体であり、酸価6、DSC測定法によるガラス転移温度71℃、軟化点が102℃であった。

【0078】

★った。

【0079】

50

応はASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が140℃に達した時反応を終了した。得られた重合体は、無色の固体であり、酸価5、DSC測定法によるガラス転移温度65℃、軟化点が143℃で

(12)

21

22

あった。

## (合成例4)

テレフタル酸	315重量部
ジエチレングリコール	21重量部
ネオペンチルグリコール	114重量部
エチレングリコール	45重量部
テトラブチルチタネート	2.5重量部

以上の原料を用いて合成例1と同様に反応を行った。得られた重合体は、無色の固体であり、酸価8、DSC測定法によるガラス転移温度49℃、軟化点が97℃であった。  
【0080】

## (合成例5)

イソフタル酸	415重量部
テレフタル酸	415重量部
ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン	1650重量部
テトラブチルチタネート	6重量部

以上の原料をガラス製2Lの四ツ口フラスコに入れ温度計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて230℃で24時間反応後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が99℃に達した時反応を終了した。得られた重合体は、無色の固体であり、酸価7、DSC測定法によるガラス転移温度62℃、軟化点が103℃であった。  
【0081】

## (合成例6)

テレフタル酸	283重量部
ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン	527重量部
無水トリメリット酸	45重量部
テトラブチルチタネート	2.5重量部

【0082】以上の原料をガラス製2Lの四ツ口フラスコに入れ温度計、攪拌棒及び窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて240℃で15時間反応後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が133℃に達した時反応を終了した。得られた重合体は、無色の固体であり、酸価5、DSC測定法によるガラス転移温度64℃、軟化点が134℃であった。  
【0083】

## (実施例1)

## &lt;トナーの製造&gt;

- ・合成例1の樹脂 93重量部
- ・モーガール 4重量部  
(カーボンブラック；キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)
- ・帯電制御剤1 1重量部  
(なお、帯電制御剤1のカチオンはアンモニウムイオンを75~98モル%含有し、他に水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンを含有する)
- ・精製カルナバワックスNo.1 2重量部  
(酸価5、セラリカNODA(株)製)

をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練する。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平均☆均粒子径7.5μmの「トナー原体A」を得た。  
【0084】

- ・上記「トナー原体A」 100重量部
- ・日本アエロジル製シリカ「R-812」 1重量部

をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いかけをして、「トナーA」を得た。  
【0085】

<現像剤の調整>トナーAを4部とパウダーテック社製キャリア「フェライトキャリアF-15」0.96部を摩擦混合させて現像剤Aを調整した。  
【0086】

以下、実施例1と同様に表-1の配合にてトナーを製造し直鎖ポリエステル樹脂をバインダー樹脂としたトナーによる現像剤A(実施例1)~現像剤E

(13)

23

(実施例5)、及び現像剤H(比較例1)～現像剤J(比較例3)を製造した。また、分岐樹脂をバインダー樹脂としたトナーによる現像剤F(実施例6)、及び現像剤G(実施例7)、及び現像剤K(比較例4)～現像剤L(比較例5)を製造した。

24

\* 剤L(比較例5)を製造した。  
【0087】  
【表1】

表-1. 配合表

例	現像剤	樹脂	着色剤	WAX	帯電制御剤	体積平均径(μm)
実施例1	A	合成例1 9.3部	モーガルL 4部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤1 1部	7.4
実施例2	B	合成例1 9.2部	モーガルL 5部	PETB 2部	帯電制御剤1 1部	7.6
実施例3	C	合成例1 9.3部	モーガルL 4部	カイガラムシWAX 2部	帯電制御剤2 1部	7.5
実施例4	D	合成例2 9.2部	モーガルL 5部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤3 1部	7.4
実施例5	E	合成例2 9.3部	モーガルL 4部	PPWAX 2部	帯電制御剤1 1部	7.4
実施例6	F	合成例3 9.3部	モーガルL 4部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤1 1部	7.6
実施例7	G	合成例1 2.3部 合成例3 7.0部	モーガルL 4部	PETB 2部	帯電制御剤1 1部	7.6
比較例1	H	合成例4 9.3部	モーガルL 4部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤1 1部	7.4
比較例2	I	合成例5 9.3部	モーガルL 4部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤1 1部	7.5
比較例3	J	合成例1 9.3部	モーガルL 4部	カルナバWAX 2部	S-34 1部	7.6
比較例4	K	合成例3 9.3部	モーガルL 4部	カルナバWAX 2部	S-34 1部	7.6
比較例5	L	合成例6 9.3部	モーガルL 4部	カルナバWAX 2部	帯電制御剤1 1部	7.5

【0088】表中の表示は以下の通り。

・帯電制御剤1、帯電制御剤2、帯電制御剤3のカチオンはアンモニウムイオンを75～98モル%含有し、他に水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンを含有する。

・モーガルL ; カーボンブラック「キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製」

・カルナバWAX ; カルナバワックスNo. 1(酸価5) セラリカNODA(株)製

・カイガラムシWAX ; 精製雪ロウNo. 1(酸価2) セラリカNODA(株)製

・PETB ; ペンタエリスリトールのテトラベ

ロール材質 上: 四弗化エチレン

下: HTVシリコン

ロール形状 径: 50mm

長さ: 370mm

上ロール荷重 : 40.7kg

上/下ロールニップ幅 : 4mm

紙送り速度 : 100mm/sec

定着開始温度を測定するため下記の式により計算される画像濃度残存比率を求めた。

【0090】画像濃度残存比率=堅牢度試験後画像濃度/同左試験前画像濃度

\*画像濃度はマクベス画像濃度計RD-918にて測定した。

\*堅牢度試験後画像濃度とは、学振型摩擦堅牢度試験機(荷重: 200g, 擦り操作: 5ストローク)を用いて

※ヘニン酸エステル

・PPWAX; 550P(ポリプロピレンワックス、三洋化成工業(株)製)

・S-34 ; アゾ系染料(クロム錯塩)「オリエント化学」製

【0089】<ヒートロール定着による定着オフセットテスト>市販の二成分現像方式の複写機を改造したテスト機にてA-4紙サイズの未定着画像サンプルを作製し、下記仕様のヒートロール定着ユニットを用いて、下記のテスト条件にて定着開始温度、およびオフセット現象の有無を確認した。

定着画像を擦った後の画像濃度である。画像濃度残存比率80%以上で実用上問題ないレベルとし、その最低温度を定着開始温度とした。

【0091】オフセット開始温度は定着画像サンプルを観察し、目視にてオフセット現象が認められる温度とした。結果を表-2及び表-3に示した。

【0092】<印刷耐久テスト>市販の複写機を用いて50000枚の連続プリントにおける画像部の濃度及び

(14)

25

地汚れ濃度を測定すると共に、現像剤の帯電量を測定した。画像濃度及び地汚れはマクベス濃度計RD-918で測定した。なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01~0.03未満の時を△、0.03以上の時を×とした。

【0093】帯電量については各印字枚数毎にトナーを現像装置内部から採取して、ブローオフ帯電量測定機で測定した。結果を表-2及び表-3に示した。

【0094】＜耐熱凝集テスト＞100ccの蓋のない10円筒形ポリカップにキャリアと混合する前のトナー10\*

26

\*gを入れて65℃に設定された恒温槽内に放置した。24時間経過後ポリカップを取り出し、水平な台上にゆっくりとポリカップを傾けて中のトナーを出した。その際に、トナー粒子同士の融着による凝集が全くなく、台上にトナー粉末が広がる状態を○、やや凝集があるが指でつつくと簡単にほぐれる状態を△、台に出しても凝集したままでポリカップに入っていたときの形状をほぼ保っている状態を×とした。結果を表-2及び表-3に示した。

【0095】

【表2】

表-2. 直型樹脂を用いたトナーのテスト結果

	耐熱 凝集性	定着開始 温度 ℃	付着開始 温度 ℃	印刷テスト	初期	10 kP	30 kP	50 kP
実施例 1	○	105	150	帯電量	-20	-20	-20	-19
				画像濃度	1.40	1.40	1.41	1.41
				地汚れ	○	○	○	○
実施例 2	○	105	150	帯電量	-20	-19	-19	-19
				画像濃度	1.40	1.40	1.40	1.40
				地汚れ	○	○	○	○
実施例 3	○	105	150	帯電量	-19	-19	-19	-19
				画像濃度	1.41	1.40	1.40	1.40
				地汚れ	○	○	○	○
実施例 4	○~△	105	145	帯電量	-19	-18	-18	-18
				画像濃度	1.41	1.41	1.41	1.42
				地汚れ	○	○	○	○
実施例 5	○~△	120	160	帯電量	-19	-18	-18	-17
				画像濃度	1.40	1.41	1.42	1.43
				地汚れ	○	○	○	○
比較例 1	×	100	135	帯電量	-19	-19	-17	-14
				画像濃度	1.40	1.40	1.42	1.45
				地汚れ	○	○	△	△
比較例 2	○	115	150	帯電量	-19	-19	-16	-14
				画像濃度	1.39	1.40	1.42	1.43
				地汚れ	○	○	○	△
比較例 3	○	105	150	帯電量	-17	-15	-12	-11
				画像濃度	1.40	1.42	1.44	1.45
				地汚れ	○	○	△	×

【0096】表中の表示は次の通り。

「帯電量」；  $\mu\text{C/g}$

「地汚れ評価」○：0.01未満、△：0.01~0.03未満、×：0.03以上

※03未満、×：0.03以上

30 【0097】

【表3】

表-3. 分岐型樹脂を用いたトナーのテスト結果

	耐熱 凝集性	定着開始 温度 ℃	付着開始 温度 ℃	印刷テスト	初期	10 kP	30 kP	50 kP
実施例 6	○	135	180	帯電量	-19	-19	-19	-18
				画像濃度	1.42	1.42	1.42	1.41
				地汚れ	○	○	○	○
実施例 7	○	125	180	帯電量	-18	-18	-17	-17
				画像濃度	1.41	1.42	1.42	1.41
				地汚れ	○	○	○	○
比較例 4	○	135	180	帯電量	-18	-16	-14	-11
				画像濃度	1.42	1.44	1.44	1.48
				地汚れ	○	○	△	×
比較例 5	○	145	180	帯電量	-18	-18	-16	-14
				画像濃度	1.43	1.44	1.44	1.43
				地汚れ	○	○	○	△

【0098】表中の表示は次の通り。

「帯電量」；  $\mu\text{C/g}$

「地汚れ評価」○：0.01未満、△：0.01~0.03未満、×：0.03以上

【0099】＜非磁性一成分現像剤の印刷テスト＞市販の非磁性一成分現像方式を用いたプリンター（リコー（株）製「イプシオカラー2000」）のカートリッジから専用トナーを抜き、洗浄したカートリッジに、各実施例及び比較例で得られたトナーを充填し、10000

枚の連続印字を行った。現像スリーブ上のトナー層が均一であり、なんら欠陥の発生が無い状態を○と判定し、スジ等の不均一部分が発生した場合を×と判定した。また、カートリッジに装着された現像スリーブからトナーがこぼれ落ちたり（トナー落ち）、現像装置の周辺に飛び散って（トナー飛散）マシン内部を汚したりしない状態を○、少量のトナー落ち、あるいはトナー飛散が認められる状態を△、多量のトナー落ち、あるいはトナー飛散が認められる状態を×と判定した。印刷物の画像濃度

(15)

27

及び地汚れはマクベス濃度計RD-918で測定した。  
 なお、地汚れは印刷後の白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。その差が0.01未満の時を○、0.01～0.03未満の時を△、0.03以上の

28

時を×とした。結果を表-4に示した。

【0100】

【表4】

表-4. 非磁性一成分現像剤印刷テスト結果

	トナー落ち・トナー飛散		画像濃度		地汚れ		スリフ上の欠陥
	初期	10000枚	初期	10000枚	初期	10000枚	
実施例1	○	○	1.41	1.42	○	○	○
実施例2	○	○	1.40	1.42	○	○	○
実施例3	○	○	1.41	1.43	○	○	○
実施例4	○	○	1.41	1.42	○	○	○
実施例5	○	△	1.42	1.43	○	○	○
実施例6	○	○	1.41	1.42	○	○	○
実施例7	○	○	1.42	1.43	○	○	○
比較例1	○	×	1.40	1.48	○	×	×
比較例2	○	△	1.41	1.43	○	△	△
比較例3	○	△	1.42	1.43	○	△	△
比較例4	○	△	1.41	1.44	○	△	△
比較例5	○	△	1.41	1.42	○	△	△

【0101】

【発明の効果】本発明によれば、連続印刷した際も安定な帯電挙動を示し、帯電の立ち上がりが良好で高画質画像が得られる静電荷像現像用トナーが得られる。また、現像装置内部における熱凝集や現像装置への付着が発生せず、高温下での保存安定性が良好であり、より低温で

定着し、幅広い温度領域で良好な定着・オフセット特性を示す、ヒートロール定着方式に適した静電荷像現像用トナーを得ることができる。特に、高速で現像する二成分現像方式、及び非磁性一成分現像方式に適した静電荷像現像用トナーを得ることができる。

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 8 L 91/06

G 0 3 G 9/08

3 6 5

G 0 3 G 9/08

3 6 5

3 4 6

9/087

3 3 1

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA14 CA25

DA02

4J002 AE032 BA012 BB012 BB122

CF031 CL002 DA037 DE117

DE137 EC069 EH038 EH048

EQ016 FD097 FD106 FD162

FD168 GQ00